

**419. Emil Fischer: Ueber die optischen Isomeren des Traubenzuckers, der Gluconsäure und der Zuckersäure.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. August).

Wie früher<sup>1)</sup> gezeigt wurde, verwandelt sich die d. Mannonsäure beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° theilweise in Gluconsäure, welche ihrerseits durch Reduction in Traubenzucker übergeführt werden kann. Ganz das gleiche Verfahren führt von der l. Mannonsäure (Arabinosecarbonsäure) zu den optisch isomeren Verbindungen, welche ich l. Gluconsäure und l. Glucose nenne. Bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus beiden die l. Zuckersäure.

Wie zu erwarten war, sind diese Glieder der l. Reihe den bekannten Verbindungen ausserordentlich ähnlich und sie vereinigen sich mit denselben zu drei optisch inactiven Substanzen, welche als i. Glucose, i. Gluconsäure und i. Zuckersäure zu bezeichnen sind.

Die Bereitung der l. Gluconsäure aus der l. Mannonsäure ist wegen der kleinen Ausbeuten recht mühsam. Glücklicherweise findet sich dieselbe Säure in reichlicher Menge in den Mutterlaugen, welche bei der Darstellung der l. Mannonsäure aus Arabinose erhalten werden<sup>2)</sup>. Dadurch ist die ausführlichere Untersuchung der Verbindung und ihrer Derivate ermöglicht worden.

**l. Gluconsäure aus Arabinose.**

Für diese Versuche diente eine grössere Quantität von krystallisirter Arabinose, welche die chemische Fabrik von Dr. Schuchardt in den Handel bringt. Dieselbe ist zwar noch nicht ganz rein, kann aber für den vorliegenden Zweck direct benutzt werden.

Die Anlagerung von Blausäure wurde nach der Vorschrift von Kiliari<sup>3)</sup> bewerkstelligt. Der Uebersichtlichkeit halber mag das Verfahren nochmals mit kleinen Zusätzen hier beschrieben werden.

50 g Arabinose werden in 55 g warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten 10 g wasserfreie Blausäure zugefügt. Diese Mischung wird in Wasser von Zimmertemperatur eingestellt, um jede Erwär-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 800.

<sup>2)</sup> Entsprechend der gleichzeitigen Entstehung aus Arabinose verdienen l. Gluconsäure und l. Mannonsäure beide, als Carbonsäuren dieses Zuckers betrachtet zu werden; das scheint mir ein weiterer Grund zu sein, den von Kiliari gewählten und früher gewiss sehr zweckmässigen Namen Arabinosecarbonsäure aufzugeben. Ich werde dafür in Zukunft immer die Bezeichnung l. Mannonsäure gebrauchen, welche die Stellung der Verbindung in der Mannitgruppe kurz und scharf ausdrückt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 3033

mung durch die eintretende Reaction zu vermeiden. Je nach der Aussentemperatur beginnt nach drei bis sechs Tagen die Krystallisation von Säureamid, welches nach weiterem zweitägigem Stehen die Flüssigkeit breiartig erfüllt.

Mehrere solcher Portionen können jetzt für die Verseifung mit Baryt vereinigt werden. Auf je 50 g Arabinose verwendet man 100 g reinen krystallisirten Baryt, welcher in 250 g Wasser warm gelöst ist. Wird die Reaktionsmasse mit dem Barytwasser übergossen, so löst sie sich klar auf und färbt sich dabei dunkel. Die Flüssigkeit wird nun in einem Emailgefäss über freiem Feuer bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht, wobei man einigemal das verdampfende Wasser wieder ersetzt. Zum Schluss verdünnt man die Lösung etwa mit der gleichen Menge Wasser und fällt den Baryt in der Hitze genau mit Schwefelsäure. Durch Zusatz von etwas reiner Thierkohle wird die bis dahin hellbraune Flüssigkeit nahezu entfärbt, heiss filtrirt und zum dicken Syrup eingedampft. Derselbe ist wieder braun gefärbt und scheidet nach einigem Stehen die grösste Menge der l. Mannonsäure in Form ihres Lactons ab. Um das letztere filtriren zu können, wird die Masse mit wenig 96 procentigem Alkohol verrieben, dann die Mutterlauge auf der Pumpe abgesaugt und das zurückbleibende Lacton wiederum mit der gleichen Menge Alkohol verrieben. Dasselbe wird dadurch fast farblos; zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Die ersten alkoholischen Mutterlaugen werden wiederum auf dem Wasserbade verdampft; der dunkle Syrup scheidet nach 1—2 Tagen eine neue Quantität von l. Mannonsäurelacton ab, welches in der gleichen Weise gereinigt wird.

Beim Verdampfen der alkoholischen Lösungen bleibt nun ein Syrup, welcher gewöhnlich nicht mehr krystallisirt und welcher neben kleineren Mengen von l. Mannonsäure sämmtliche l. Gluconsäure enthält. Die letztere krystallisirt nicht, bildet aber ein schönes Phenylhydrazid und ein krystallisirendes Kalksalz.

Um das letztere zu gewinnen, ist bei der ersten Darstellung der Umweg über das Hydrazid nöthig. Zu dem Zwecke werden etwa 20 g des Syrups in 80 g Wasser gelöst, mit 20 g Phenylhydrazin und 15 g 50 procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade eine Stunde erhitzt. Beim Erkalten fällt das Hydrazid als schmutzig gelb gefärbte Krystallmasse aus; die Mutterlauge liefert beim nochmaligen Erwärmen eine zweite, viel kleinere Menge des Productes.

Dasselbe wird filtrirt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann aus der zehnfachen Menge Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Dieses Product ist trotz seines schönen Aussehens ein Gemisch von l. Gluconsäurehydrazid mit kleineren Mengen l. Mannonsäurehydrazid.

Dasselbe wird mit der 30 fachen Menge Barytwasser, welches 10 pCt. krystallisirtes Barythydrat enthält, eine halbe Stunde gekocht, dann die Lösung zur Entfernung des Phenylhydrazins 6 bis 8 mal ausgeäthert, nun mit Schwefelsäure genau gefällt, mit Thierkohle entfärbt und die stark concentrirte Lösung mit reinem kohlen-saurem Kalk gekocht, bis sie neutral reagirt. Die abermals mit Thierkohle behandelte Lösung hinterlässt jetzt einen Syrup, welcher viel l. gluconsauren und wenig l. mannon-sauren Kalk enthält. Derselbe wurde in wenig Wasser gelöst und in der Hitze bis zur Trübung mit Alkohol versetzt. Beim Erkalten fiel ein zäher Syrup aus, welcher nach mehrtägigem Stehen allmählich krystallinisch wurde. Löst man dieses Product jetzt in wenig warmem Wasser, so krystallisirt nach einiger Zeit das reine Kalksalz der l. Gluconsäure.

Ist man einmal im Besitze desselben, so kann man neue Quantitäten aus der oben erwähnten rohen Säure ohne den Umweg über das Hydrazid in folgender Weise gewinnen.

Der rohe Syrup, welcher nach Abscheidung der l. Mannonsäure beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge zurückbleibt, wird in Wasser gelöst und mit reinem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht. Durch Zusatz von Thierkohle wird die Flüssigkeit grösstentheils entfärbt und das Filtrat stark concentrirt.

Trägt man jetzt in die Lösung eine kleine Menge des krystallisirten l. gluconsauren Kalksalzes ein, so beginnt nach einigen Tagen die Krystallisation und schreitet dann so rasch vorwärts, dass nach weiteren 24 Stunden die Masse in einen Brei verwandelt ist. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser wieder verrieben, nochmals filtrirt und dann in wenig warmem Wasser gelöst. In der Kälte fällt jetzt schon nach wenigen Stunden das reine Kalksalz aus. Aus den ersten Mutterlaugen kann nach entsprechender Concentration eine weitere, aber recht kleine Menge des Salzes gewonnen werden. Will man dieselben bei der Kostspieligkeit des Materials völlig ausnutzen, so ist jetzt die Reinigung durch das Hydrazid anzuwenden. 50 g Arabinose lieferten neben 20 g reinem l. Mannonsäurelacton 8—9 g reinen l. gluconsauren Kalk. Die Menge der ursprünglich gebildeten Säure ist jedoch jedenfalls viel grösser, da die umständliche Reinigungsmethode erhebliche Verluste mit sich bringt.

#### Eigenschaften der l. Gluconsäure.

Die freie Säure, welche durch Zersetzung des Kalksalzes mit der gerade ausreichenden Menge von Oxalsäure gewonnen wird, verwandelt sich beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zum Theil in das Lacton. Beim Abdampfen bleibt infolgedessen ein Gemisch von Lacton und Säure als farbloser Syrup, welcher bisher nicht krystal-

lisirt erhalten wurde und welcher, in Wasser gelöst, sehr stark nach links dreht.

Charakteristisch ist das Kalksalz, dessen Darstellung oben beschrieben wurde. Dasselbe ist in 3—4 Theilen heissen Wassers löslich; aus der nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung scheidet es sich bei mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wieder ab und zwar in ganz ähnlicher Form wie das Salz der d. Gluconsäure. Die blumenkohl-ähnlichen Massen bestehen aus äusserst feinen, nur unter dem Mikroskop erkennbaren Nadeln. Ueber Schwefelsäure getrocknet, hat es die Formel  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	33.49	33.15 pCt.
H	5.12	5.24 »
Ca	9.30	9.26 »

Es unterscheidet sich mithin durch die Zusammensetzung von dem Kalksalz der d. Gluconsäure; denn das letztere enthält, wenigstens in der Regel, ein Molekül Wasser<sup>1)</sup>, welches selbst bei 105° nicht entweicht.

Das l. gluconsaure Calcium dreht nach links. Eine Lösung von 1.529 g trockenem Salz in 14.848 g Wasser zeigte bei 20° das spec. Gewicht 1.049 und drehte im 2 Decimeter-Rohr im Mittel 1.3° nach links. Daraus berechnet sich die spec. Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -6.64^0$

Im Gegensatz dazu dreht das Kalksalz der d. Gluconsäure nach rechts. Herzfeld<sup>2)</sup> ermittelte die spec. Drehung  $[\alpha]_D = +5.94^0$ .

Bei einer Wiederholung des Versuches fand ich einen etwas grösseren Werth, für das wasserfreie Salz  $[\alpha]_D = +6.66^0$ .

Birotation wurde in keinem der beiden Fälle beobachtet.

Diese Zahlen beweisen schon, dass die Salze als optische Isomere zu betrachten sind; wie später noch gezeigt wird, vereinigen sie sich auch in wässriger Lösung direct zu dem inactiven Salz der i. Gluconsäure.

Durch die optische Untersuchung der Kalksalze können mithin d. und l. Gluconsäure unterschieden werden. Da aber das Drehungsvermögen der Salze ziemlich gering ist, so wird die qualitative Probe besser so angestellt, dass man dieselben zuvor in wässriger Lösung mit einer hinreichenden Menge von Salzsäure kocht. Dabei entstehen die Lactone, deren Drehungsvermögen sehr stark ist.

Um die Schärfe der Probe zu charakterisiren, führe ich folgenden Versuch an.

<sup>1)</sup> Herzfeld, Ann. Chem. Pharm. 220, 340; ferner E. Fischer, diese Berichte XXIII, 803; vergl. auch Kiliani, Ann. Chem. Pharm. 205, 184 und diese Berichte XVII, 1299.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 220, 345.

0.25 g l. gluconsaurer Kalk wurden in 3 ccm warmen Wassers gelöst und nach Zusatz von 5 Tropfen rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) 5 Minuten bis fast zum Kochen erhitzt; diese Lösung drehte dann nach dem Abkühlen im 1 Decimeter-Rohr  $1.52^{\circ}$  nach links.

Dieselbe Probe ganz in der gleichen Weise mit d. gluconsaurem Kalk ausgeführt, gab eine Rechtsdrehung von  $1.55^{\circ}$ .

Die l. Gluconsäure bildet ebenso wie ihre Isomeren ein basisches Kalksalz; dasselbe entsteht beim Eintragen von Kalkhydrat in die lauwarme, wässrige Lösung des neutralen Salzes und scheidet sich aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erwärmen als farbloser, flockiger Niederschlag ab.

Das Baryum-, Strontium- und Cadmiumsalz wurde bis jetzt nicht krystallisirt erhalten; sie sind in Wasser sehr leicht löslich, bleiben beim Verdampfen als Syrup zurück und trocknen beim längeren Stehen über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse ein.

Dagegen besitzt das Phenylhydrazid der l. Gluconsäure wieder sehr schöne Eigenschaften und kann deshalb zur Reinigung derselben benutzt werden.

Man erhält es aus der freien Säure oder dem Kalksalz durch einstündiges Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Ist die Lösung nicht gar zu verdünnt, so fällt es beim Erkalten krystallinisch aus. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet es farblose, glänzende, kleine Tafeln oder Prismen, welche bei raschem Erhitzen gegen  $200^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und die normale Zusammensetzung  $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$  haben.

0.1711 g gaben 14.6 ccm Stickstoff bei  $16^{\circ}$  und 742 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	9.79	9.71 pCt.

Wie bereits erwähnt, wird es durch Kochen mit Barytwasser in Säure und Phenylhydrazin gespalten.

Aus der vorhergehenden Beschreibung der l. Gluconsäure geht hervor, dass ihre Isolirung keine ganz leichte Aufgabe ist. Handelt es sich deshalb nur um die Erkennung der Säure, so benutzt man am besten die später beschriebene Ueberführung in l. Zuckersäure, deren Nachweis keine Schwierigkeiten bietet.

Um endlich die l. Gluconsäure auf einen etwaigen Gehalt an l. Mannonsäure zu prüfen, verwandelt man sie in der nachfolgend erwähnten Weise in Zucker und versetzt die kalte, concentrirte, wässrige Lösung des letzteren mit essigsauerm Phenylhydrazin. Ist l. Mannose auch nur in kleiner Menge vorhanden, so fällt nach einigen Stunden das Hydrazon krystallinisch aus.

### l. Gluconsäure aus l. Mannonsäure.

Die theilweise Verwandlung der l. Mannonsäure in die isomere Verbindung findet ebenso wie in der d. Reihe beim Erhitzen mit Chinolin statt.

10 g l. Mannonsäurelacton wurden mit  $2\frac{1}{2}$  g Wasser und 20 g Chinolin im Oelbade erhitzt und nach dem Verdampfen des Wassers die Temperatur des Gemisches eine Stunde auf  $140^{\circ}$  gehalten. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelbraun. Sie wurde jetzt mit Wasser und 20 g reinem krystallisirtem Baryhydrat gemischt, das Chinolin mit Wasserdampf abgetrieben, die filtrirte hellbraune Lösung genau mit Schwefelsäure gefällt, mit Thierkohle nahezu entfärbt und nach abermaliger Filtration zum Syrup eingedampft. Aus dem letzteren krystallisirt nach 24 Stunden der grösste Theil der unveränderten l. Mannonsäure als Lacton heraus. Dasselbe bleibt ungelöst, wenn man die Masse mit wenig 96 procentigem Alkohol verreibt; das Filtrat, wiederum zum Syrup verdampft, giebt nach mehrtägigem Stehen eine zweite Krystallisation des Lactons. Zurückgewonnen wurden von dem letzteren im Ganzen 60 pCt. Um in der Mutterlauge die l. Gluconsäure nachzuweisen, wurde ein Theil durch Oxydation mit Salpetersäure in l. Zuckersäure verwandelt, welche leicht in Form ihres sauren Kaliumsalzes isolirt werden kann. Ein anderer Teil wurde durch Kochen mit Calciumcarbonat in das Kalksalz verwandelt. Als in die stark concentrirte Lösung des letzteren eine Spur krystallisirter l. gluconsaurer Kalk eingetragen war, erfolgte nach mehreren Tagen eine reichliche Krystallisation. Das Salz wurde filtrirt und aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt; es besass dann alle Eigenschaften des l. gluconsauren Kalks. Die Menge des reinen Salzes betrug allerdings nur 6 pCt. des angewandten l. Mannonsäurelactons; aber die Quantität der durch die Reaction entstandenen l. Gluconsäure ist jedenfalls viel grösser, da die Reinigung erhebliche Verluste mit sich bringt.

### Verwandlung der l. Gluconsäure in l. Mannonsäure.

Dieselbe gelingt unter den gleichen Bedingungen wie die umgekehrte Reaction. Für den Versuch diente reiner l. gluconsaurer Kalk, welcher in wässriger Lösung genau mit Oxalsäure zersetzt wurde. Das zum Syrup eingedampfte Filtrat wurde mit Chinolin erhitzt und geradeso verfahren wie vorher. Die Erkennung der l. Mannonsäure ist hier viel leichter; denn sie scheidet sich aus dem Gemisch der zum Syrup verdampften Säure beim längeren Stehen als Lacton aus. Die Menge des letzteren, welche bei diesem Versuch isolirt wurde, war aber verhältnissmässig viel kleiner, als bei dem vorigen.

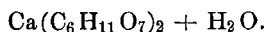
Der Gleichgewichtszustand, welcher jedenfalls nach der Natur der Reaction sich zwischen den beiden Säuren beim Erhitzen mit

Chinolin einstellt, ist also offenbar nach einer Stunde noch nicht erreicht; aber längeres Erhitzen ist nicht vortheilhaft, weil dann ein grösserer Teil der Säuren durch anderweitige Vorgänge zerstört wird.

#### i. Gluconsäure.

Dieselbe besitzt ähnliche Eigenschaften, wie die beiden Componenten. Beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung bleibt ein farbloser Syrup, welcher ein Gemisch von Säure und Lacton ist.

Charakteristisch ist das Kalksalz. Löst man äquivalente Theile von d. gluconsaurem und l. gluconsaurem Calcium in Wasser und verdampft langsam auf dem Wasserbade, so beginnt bei starker Concentration die Krystallisation. Verdunstet das Wasser zu rasch, so scheidet sich neben den Krystallen ein Theil des Salzes amorph ab. Setzt man aber wieder etwas Wasser zu und wiederholt das Abdampfen einige Male, so geht die ganze Masse in den krystallinischen Zustand über und das krystallisirte Salz ist dann in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verliert das Salz bei einstündigem Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht. Die nachfolgende Analyse stimmt am besten auf die Formel



0.181 g gaben 0.0841 g Wasser und 0.2139 g Kohlensäure.  
0.3605 g gaben 0.1123 g  $\text{CaSO}_4$ .

	Berechnet	Gefunden
C	32.14	32.23 pCt.
H	5.36	5.16 »
Ca	8.93	9.16 »

Aber die Zahlen sind nicht ganz genau und da die Werthe, welche das krystallwasserfreie Salz verlangt, nur im Kohlenstoff um 1 pCt. differiren, so bedürfte es einer ganzen Reihe von Analysen, um das Krystallwasser, welches sich nicht direct bestimmen lässt, sicher nachzuweisen.

Das i. gluconsaure Calcium unterscheidet sich von den beiden Componenten durch die geringere Löslichkeit in heissem Wasser. Während die beiden letzteren von der fünffachen Menge kochenden Wassers in einigen Minuten völlig gelöst werden, bedarf das krystallisirte inactive Salz unter denselben Bedingungen 16—20 Theile.

Es ist ferner optisch inactiv, denn die concentrirte wässerige Lösung zeigt keine wahrnehmbare Ablenkung des polarisirten Lichtes. Dasselbe gilt für die Säure resp. das Lacton, wie folgender Versuch zeigt. 0.25 g des Kalksalzes wurden in 3 ccm Wasser und 5 Tropfen rauchender Salzsäure gelöst und 5 Minuten lang gekocht, um möglichst viel Lacton zu bilden; die abgekühlte Lösung zeigte im 1 dem Rohr

nicht die geringste Drehung. Unter denselben Bedingungen gaben die beiden activen Kalksalze, wie früher gezeigt wurde, eine Drehung von  $1.5^{\circ}$ . Da eine Drehung von  $0.05^{\circ}$  bei dem von mir benutzten vorzüglichen Halbschattenapparate von Schmidt und Haensch leicht beobachtet werden kann, so scheint es mir völlig gerechtfertigt, von einer inactiven Gluconsäure zu sprechen, obwohl die Verbindung selbst nicht im krystallisirten Zustande gewonnen werden konnte. Zu demselben Resultate führt die Untersuchung des Hydrazids.

Das i. Gluconsäurephenylhydrazid entsteht aus der freien Säure oder dem Kalksalz beim einstündigen Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet es sich beim Erkalten als gelb gefärbte, krystallinische Masse ab. Dieselbe wird filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute ist recht gut. Das Hydrazid ist farblos, schmilzt bei  $188-190^{\circ}$ , mithin etwa  $10^{\circ}$  niedriger als die Derivate der beiden activen Säuren und unterscheidet sich von den letzteren auch durch sein Aussehen. Die Krystalle sind nicht so schön, viel kleiner und vielfach zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt.

Für die Analyse wurde die Substanz bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

0.1975 g Substanz gaben bei  $18^{\circ}$  und 738 mm Druck 17.8 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$	Gefunden
N 9.79	10.10 pCt.

#### Bildung der i. Gluconsäure aus i. Mannonsäure.

Die i. Mannonsäure verwandelt sich unter den gleichen Bedingungen wie die beiden Componenten theilweise in die stereoisomere inactive Verbindung. Die letztere wurde in dem Gemisch durch Ueberführung in die i. Zuckersäure nachgewiesen, nachdem zuvor der grösste Teil der unveränderten i. Mannonsäure durch Krystallisation des Lactons entfernt war.

#### 1. Glucose.

10 g l. gluconsaurer Kalk werden in wässriger Lösung durch die berechnete Menge Oxalsäure zersetzt, das Filtrat zum Syrup verdampft und der letztere noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, um möglichst viel Säure in Lacton überzuführen. Der Rückstand wird in 80 g Wasser gelöst und in der üblichen Weise reducirt. Die Operation dauerte 15 Minuten; verbraucht wurden 90 g  $2\frac{1}{2}$  procentiges Natriumamalgam und 9 ccm 20 procentiger Schwefelsäure. Zum Schluss wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach übersättigt, filtrirt, mit Schwefelsäure wieder genau neutralisirt, bis zur Krystallisation des Natriumsulfats verdampft und dann in heissen 96 procentigen Alkohol eingegossen. Diese Operation muss mit den ausfallenden Na-



triumsalsen wiederholt werden. Die alkoholischen Mutterlaugen hinterliessen beim Verdampfen den Zucker als Syrup, welcher beim mehrtägigen Stehen krystallisirte. Die Menge dieses Productes, welches durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit war, betrug 1.8 g. Dasselbe wird am besten nochmals in sehr wenig Wasser gelöst und nach dem Ausrystallisiren wiederum durch scharfes Pressen oder Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit; löst man dann die Substanz in heissem Methylalkohol und fügt zu der stark concentrirten Flüssigkeit absoluten Alkohol, so beginnt nach längerer Zeit die Krystallisation der reinen wasserfreien l. Glucose.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hat dieselbe die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$ .

0.1845 g gaben 0.1150 g Wasser und 0.2702 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	40.0	39.94 pCt.
H	6.67	6.92 »

Die l. Glucose ist dem Traubenzucker ausserordentlich ähnlich. Sie bildet kleine harte prismatische Krystalle, welche meist zu Warzen verwachsen sind und bei  $141-143^\circ$  ohne Zersetzung schmelzen. Sie schmeckt rein süß, ist in Wasser sehr leicht und in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie beim Verdunsten leichter, als der Traubenzucker.

Sie zeigt dasselbe optische Verhalten wie jener, dreht aber selbstverständlich nach links. Eine Lösung von 0.1752 g in 4.0838 g Wasser, welche das specifische Gewicht 1.016 hatte, drehte bei  $20^\circ$  im 1 dec. Rohr 7 Minuten nach der Auflösung  $3.95^\circ$  und nach 7 Stunden  $2.15^\circ$  nach links.

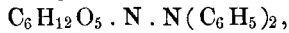
Aus der letzteren Zahl, welche nach weiteren 12 Stunden unverändert war, berechnet sich die specifische Drehung  $(\alpha)_D = -51.4^\circ$ .

Die Differenz zwischen dieser Zahl und der specifischen Drehung des Traubenzuckers  $+52.6$  liegt bei der kleinen für den Versuch verwandten Menge innerhalb der Beobachtungsfehler.

Die l. Glucose giebt mit essigsauerm Phenylhydrazin in kalter, wässriger Lösung keinen Niederschlag. Beim Erhitzen erfolgt sehr bald die Abscheidung von l. Phenylglucosazon, welches durch den Schmelzpunkt und die optische Untersuchung identificirt wurde.

Endlich bildete sie mit Diphenylhydrazin ein in kaltem Wasser schwer lösliches, charakteristisches Hydrazon. Zur Bereitung desselben erwärmt man die Lösung des Zuckers in verdünntem Alkohol mit der  $1\frac{1}{2}$  fachen Menge reinem Diphenylhydrazin im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf  $100^\circ$ . Beim Verdampfen bleibt ein öliger Rückstand, welcher zur Entfernung der unveränderten Base mit Aether ausgelaugt wird. Auf Zusatz von wenig Wasser erstarrt der zurückbleibende Theil krystallinisch. Derselbe wird filtrirt, mit wenig Wasser und

viel Aether gewaschen und dann aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Das l. Glucosediphenylhydrazon,



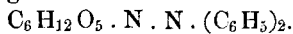
bildet farblose, feine Nadeln, welche in kaltem Wasser recht schwer löslich sind und aus heissem Wasser sehr leicht krystallisiren. Die Verbindung ist wiederum dem Derivat des Traubenzuckers zum Verwechseln ähnlich und besitzt auch denselben Schmelzpunkt 162—163° (uncorr.). Sie ist zur Erkennung kleiner Mengen der l. Glucose recht geeignet.

Die l. Glucose scheint ebenso wenig gährungsfähig zu sein, wie die l. Mannose und die l. Fructose; denn eine 10procentige wässrige Lösung, mit frischer Bierhefe versetzt, zeigte bei 30° selbst nach 24 Stunden keine deutliche Entwicklung von Kohlensäure.

#### i. Glucose.

Dieselbe entsteht, sowohl beim Zusammenbringen von d. und l. Glucose, wie auch direkt durch Reduction der i. Glucensäure. Auf dem letzteren Wege habe ich grössere Mengen des Zuckers dargestellt und zwar ganz in derselben Weise, wie die l. Glucose.

Der inactive Zucker bildet einen farblosen Syrup, welcher in Wasser sehr leicht und in absolutem Alkohol recht schwer löslich ist. Er zeigt alle Reactionen der beiden Componenten. Mit essigsaurem Phenylhydrazin giebt er in der Kälte keinen Niederschlag, liefert dagegen in der Wärme sehr rasch i. Glucosazon, welches durch den Schmelzpunkt und die optische Untersuchung identificirt wurde. Charakteristisch ist auch hier das Diphenylhydrazon; dasselbe entsteht unter den gleichen Bedingungen wie das Derivat der l. Glucose. Behandelt man nach dem Verdampfen der Lösung den Rückstand zur Entfernung des unveränderten Diphenylhydrazins mit Aether, so bleibt das Hydrazon zunächst als Oel, erstarrt aber beim Anrühren mit kaltem Wasser nach einiger Zeit krystallinisch. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und fällt beim Erkalten zunächst als Oel aus, welches erst nach einiger Zeit zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarrt. Es bildet dann feine, glänzende Blättchen, welche bei 132—133° mithin 30° niedriger als die entsprechenden Derivate der activen Zucker schmelzen. Es kann dadurch, ebenso wie durch die Art der Krystallisation leicht von den activen Substanzen unterschieden werden. Nach einer Stickstoffbestimmung hat es die normale Zusammensetzung



	Berechnet	Gefunden
N	8.09	8.02 pCt.

Gährung der i. Glucose. Gegen Bierhefe verhält sich der Zucker gerade so, wie die i. Mannose und i. Fructose. Er geräth sehr

bald in lebhafte Gährung, welche bei 30° nach 24 Stunden beendet ist. Die Lösung dreht jetzt stark nach links und enthält die von der Bierhefe ubriggelassene l. Glucose.

#### l. Zuckersäure.

Dieselbe entsteht, gerade so wie die gewöhnliche Zuckersäure aus der l. Gluconsäure beim Erwärmen mit Salpetersäure und lässt sich in Form ihres sauren Kaliumsalzes leicht isoliren. Man kann zu ihrer Bereitung statt der reinen l. Gluconsäure den oben besprochenen rohen Syrup benutzen, welcher nach dem Auskrystallisiren des l. Mannonsaurelactons bleibt und das Material für die Gewinnung der reinen Gluconsäure bildet. Die Behandlung mit Salpetersäure wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie es Liebig<sup>1)</sup> für die Oxydation des Milchzuckers vorschreibt. 5 g des dunkeln Syrups werden mit 15 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 in einer Schale auf dem Wasserbade unter Umrühren zum dicken Syrup verdampft. Zum Schluss färbt sich die Masse braun. Man verdünnt dann mit etwas Wasser und verdampft abermals, um die Salpetersäure möglichst vollständig zu entfernen; der dunkelbraune Rückstand wird in Wasser gelöst, mit kohlen-saurem Kali neutralisirt, mit Essigsäure wieder stark angesäuert und abermals zum dünnen Syrup verdampft. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Kalisalzes, dasselbe wird, wenn nöthig, mit wenig kaltem Wasser angerührt, auf der Pumpe scharf abgesaugt und mit kleinen Mengen Wassers ausgewaschen. Dieses Produkt wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und bildet nach dem Abfiltriren eine schwach gelbe Krystallmasse, deren Menge 25—30 pCt. der angewandten rohen Gluconsäure beträgt. Zur völligen Reinigung muss das Salz nochmals aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Es bildet dann, gerade so wie die d. Verbindung, farblose, meist büschelförmig vereinigte kleine Nadeln oder Prismen von der Formel  $C_6H_9O_8K$ .

Für die Analyse wurde die Verbindung kurze Zeit bei 100° getrocknet.

0.2519 g Substanz gaben 0.0884 g  $K_2SO_4$ .

	Berechnet	Gefunden
K	15.72	15.75 pCt.

Die wässrige Lösung des Salzes dreht schwach nach links.

Neutralisirt man dieselbe mit Ammoniak und fügt in der Kälte salpetersaures Silber zu, so fällt das neutrale Silbersalz als weisser, flockiger Niederschlag aus.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 113, 4; vgl. auch Tollens Ann. 249, 218.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, hat dasselbe die Zusammensetzung  $C_6H_8O_8Ag_3$ .

0.4263 g gaben 0.2154 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	50.86	50.53 pCt.

Beim Erwärmen mit Wasser ballt es zusammen, schmilzt dann und zersetzt sich schliesslich unter Abscheidung von Silber.

Erwärmt man die Lösung des Kalisalzes oder der freien l. Zuckersäure mit essigsauerm Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich das Doppelhydrazid in feinen, fast farblosen Blättchen ab, welche bei  $213-214^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Das Kalisalz der l. Zuckersäure ist so leicht zu erkennen, dass seine Bildung die schärfste Reaction auf l. Gluconsäure giebt. Will man die letztere in einem Gemisch mit l. Mannonsäure und anderen ähnlichen Produkten aufsuchen, so verfährt man gerade so, wie bei der zuvor beschriebenen Darstellung der l. Zuckersäure; dass die l. Mannonsäure unter den gleichen Bedingungen kein krystallisiertes saures Kaliumsalz liefert, wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt.

#### i. Zuckersäure.

Löst man gleiche Mengen von d. und l. zuckersauerm Kali in wenig heissem Wasser, so scheidet sich nach dem Erkalten langsam das inactive Salz in äusserst feinen, meist büschel- oder kugelförmig verwachsenen Nadeln ab, welche schon durch die äussere Form von den activen Salzen leicht unterschieden werden können. Im Exsiccator getrocknet, hat dasselbe ebenfalls die Formel  $C_6H_9O_8K$ .

0.2741 g gaben 0.0948 g Kaliumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
K	15.72	15.53 pCt.

Das Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem verhältnissmässig schwer löslich; beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin liefert die i. Zuckersäure und ihr Kalisalz gleichfalls ein unlösliches Doppelhydrazid, welches aus der Lösung in nahezu farblosen Blättchen ansfällt und bei  $209-210^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

Die l. Zuckersäure kann auch direct aus der i. Gluconsäure durch Oxydation gewonnen werden. Man verfährt dann genau so, wie bei der l. Verbindung und isolirt die Säure gleichfalls in Form des sauren Kaliumsalzes.

#### Unterscheidung der drei Zuckersäuren.

Charakteristisch für die drei Verbindungen ist das aus Wasser leicht krystallisirende saure Kalisalz. Die inactive Verbindung ist durch die Form der Krystalle von den beiden anderen bei einiger

Uebung wohl zu unterscheiden. Dagegen sind die letzteren zum Verwechseln ähnlich. Hier bleibt nur die optische Untersuchung als analytische Probe übrig. Das Drehungsvermögen der Kalisalze ist allerdings gering; denn eine 5procentige wässerige Lösung der d. Verbindung dreht im 2 dcm Rohr etwa  $0.7^{\circ}$  nach rechts und die andere ebenso stark nach links.

Aber die Drehung wird, ebenso wie bei den gluconsauren Salzen sehr stark, wenn man zu der Lösung der Salze eine Mineralsäure zufügt und kocht. Hierbei gehen die Zuckersäuren theilweise in die Lactone über, deren Drehungsvermögen allgemein viel grösser ist, als dasjenige der Säuren oder der Salze. 0.5 g d. zuckersaures Kali wurden in 10 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit nach Zusatz von 7 Tropfen concentrirter Salzsäure 5 Minuten bis nahe zum Sieden erhitzt; diese Lösung drehte jetzt im 2 dcm Rohr  $3^{\circ}$  nach rechts. Unter denselben Bedingungen giebt das l. zuckersaure Kali eine ebenso starke Linksdrehung, während die aus dem inactiven Salz gewonnene Lösung völlig inactiv bleibt.

Durch diese Probe ist man also im Stande, sehr kleine Mengen der drei Salze zu unterscheiden.

Mit den zuvor beschriebenen Verbindungen ist die Glucosegruppe derartig erweitert, dass nur noch die Alkohole fehlen <sup>1)</sup>. Auch diese Lücke dürfte bald ausgefüllt sein; denn nach den neuesten Beobachtungen von Meunier, sowie von Vincent und Delachanal <sup>2)</sup> ist der Sorbit der sechswerthige Alkohol, welcher dem Traubenzucker entspricht. Durch Reduction der l. und i. Glucose wird man unzweifelhaft die noch fehlenden optischen Isomeren desselben gewinnen.

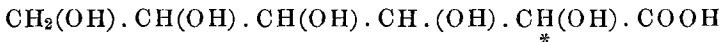
#### Constitution der Glucon- und Mannonsäure.

Entsteht durch Synthese einer organischen Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, so wird nach den bisherigen Erfahrungen immer eine inactive Substanz gebildet, welche entweder als die Combination von zwei optisch entgegengesetzten Verbindungen oder in einzelnen Fällen bei symmetrischen Molekülen als ein Analogon der Mesowinsäure betrachtet werden kann. Insbesondere gilt dies auch für die Synthese von Oxysäuren durch Anlagerung von Blausäure an Aldehyde. Ich erinnere an die Bildung der inactiven Milchsäure aus Aldehyd, der inactiven Mandelsäure aus Bittermandelöl und der Traubensäure aus dem Glyoxal.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte XXIII, 2131.

<sup>2)</sup> Comptes rendus 111, 49 und 51.

Etwas anders scheint die Sache bei der Arabinose zu liegen, welche durch Addition von Blausäure in ein Gemisch von l. Mannonsäure und l. Gluconsäure verwandelt wird. Dieselbe Erscheinung wird man unzweifelhaft auch bei den Carbonsäuren anderer Zuckerarten finden. Da das Molekül der Arabinose unsymmetrisch ist, so kann eine Verbindung, welche der Mesoweinsäure zu vergleichen wäre, nach der Theorie von Le Bel und van't Hoff nicht entstehen. Unter der Voraussetzung, dass bei der Reaction keine stereometrische Umlagerung stattfindet, bleiben mithin hier nur drei Fälle zu berücksichtigen. Zwei Säuren, welche in Bezug auf das in der Formel



mit Sternchen bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom die entgegengesetzte Anordnung besitzen und eine dritte spaltbare, welche als die Combination der beiden aufzufassen wäre. Zwei dieser Säuren liegen vor in der l. Mannonsäure und l. Gluconsäure. Eine davon könnte die spaltbare sein. Bei der d. Mannonsäure und d. Gluconsäure habe ich mich lange bemüht, eine solche Spaltung zu bewerkstelligen; sie ist weder bei der einen noch der anderen gelungen, wohl aber findet die gegenseitige Verwandlung beim Erhitzen mit Chinolin statt. Ich halte es deshalb für wahrscheinlich, dass Gluconsäure und Mannonsäure in Bezug auf jenes Kohlenstoffatom als rechte und linke Form zu betrachten sind. Nun lassen sich aber diese beide Säuren nicht mit einander combiniren. Im Gegentheil, die Mannonsäure krystallisirt aus dem Gemisch als Lacton heraus. Diese Beobachtung scheint mir darauf hinzudeuten, dass solche isomeren Substanzen sich keineswegs immer, wie man bisher anzunehmen pflegte, mit einander verbinden. Dadurch würde die Ansicht, welche ich früher über die Configuration der Mannonsäuren, der Mannosen und Mannite, in Bezug auf jenes asymmetrische Kohlenstoffatom äusserte, hinfällig werden. Alle bisherigen Erfahrungen in der Zuckergruppe bestätigen zwar die Anschauung, dass zu jeder optisch activen Substanz ein optisch entgegengesetztes Isomeres existirt, welches sich mit der ersteren zu einer inactiven Verbindung vereinigt; aber das Letztere scheint nur für die Asymmetrie des ganzen Moleküls, nicht für diejenige des einzelnen Kohlenstoffatoms zu gelten.

Bei dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dr. Gustav Heller unterstützt worden, wofür ich denselben herzlichen Dank sage.